

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63099206
PUBLICATION DATE : 30-04-88

APPLICATION DATE : 16-10-86
APPLICATION NUMBER : 61244115

APPLICANT : TEIJIN LTD;

INVENTOR : MERA HIROSHI;

INT.CL. : C08F232/08 // C08F226/06 (C08F232/08 , C08F226:06)

TITLE : MOLDED ARTICLE OF CROSSLINKED POLYMER, PRODUCTION THEREOF AND COMBINATION OF REACTIVE SOLUTIONS

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a molded article having excellent properties free from residual norbornene derivative in a polymer, by polymerizing a monomer mixture of a metathetic polymerizable cycloalkene and a pyridyl group-containing norbornene derivative in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: A monomer mixture consisting of 90-99.9mol% metathetic polymerizable cycloalkene (e.g. 5-ethylidene norbornene, 5-polymerizable cycloalkene (e.g. 5-ethylidene norbornene, 5-methoxycarbonylnorbornene, etc.) containing ≥ 30 mol% dicyclopentadiene and 10-0.1mol% pyridyl group-containing norbornene derivative [e.g. 5-(4-pyridyl)norbornene, etc.] is polymerized in the presence of a metathetic polymerization catalyst system (e.g. catalyst consisting of tungsten compound, Lewis base and tetraalkyltin, etc.) to give the aimed molded article. A combination of (A) a solution of a cyclic olefin compound containing a catalyst of metathetic polymerization catalyst system and (B) a solution of a cyclic olefin compound containing an activator for the catalyst system is used as a reactive solution. In the cyclic olefins in the solutions, both the solutions are blended to give a composition equal to that of the monomer mixture.

COPYRIGHT: (C) JPO

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-99206

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月30日

C 08 F 232/08
// C 08 F 226/06
(C 08 F 232/08
226/06)

MNV
MNL

8620-4J
8620-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 架橋重合体成型物、その製造方法及び反応性溶液の組合せ

⑮ 特 願 昭61-244115

⑯ 出 願 昭61(1986)10月16日

⑰ 発 明 者 原 重 義 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
⑱ 発 明 者 遠 藤 善 一 郎 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
⑲ 発 明 者 米 良 博 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

印 封 固 密

1. 発明の名称

架橋重合体成型物、その製造方法及び反応性溶液の組合せ

2. 特許請求の範囲

1. ジシクロペンタジエンを少なくとも30モル%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90～99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体10～0.1モル%より実質的になる単量体混合物を、メタセシス重合触媒系の存在下に重合せしめることによって得られた架橋重合体成型物。

2. ジシクロペンタジエンを含有するメタセシス重合性環状オレフィン化合物を、メタセシス重合触媒系の存在下に重合せしめて架橋重合体成型物を得る方法において、原料単量体としてジシクロペンタジエンを少なくとも30%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90～99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体

10～0.1モル%より実質的になる単量体混合物を使用することを特徴とする架橋重合体成型物の製造方法。

3. a)メタセシス重合触媒系の触媒を含む環状オレフィン化合物の反応性溶液(溶液A)

b)メタセシス重合触媒系の活性化剤を含む環状オレフィン化合物の反応性溶液(溶液B)より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、前記溶液A及び溶液B中の環状オレフィン化合物は両液を合せた組成が、ジシクロペンタジエンを少なくとも30モル%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90～99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体10～0.1モル%より実質的になる単量体混合物であることを特徴とする反応性溶液の組合せ。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、シクロペンタジエン系重合体の改良された新規架橋重合体成型物、その製造方法及びそのための反応性溶液に関する。更に詳しくは、

特開昭63-99206 (2)

ジシクロペンタジエンを含有する単量体をメタセシス重合触媒を用いてバルク重合せしめて、得られた架橋重合体成型物、その製造方法及びそのために使用される反応性溶液に関する。

b. 従来技術

ジシクロペンタジエン（以下“DCP”と略称することがある）は、ナフタクラッキングによってエチレン等を製造する際のC₅留分の主成分の1つであるシクロペンタジエンが熱力学的により安定な二量体の形で得られるものであって、豊富な石油化学原料と言える。

従来よりDCPは熱ラジカル重合やカチオン重合させて石油樹脂等を得る原料として用いられてきた。しかし、最近DCPの環中の2つの二重結合をオレフィンメタセシス重合触媒系によって開環重合せしめ、DCPから一挙に架橋重合体の成型物を得る技術が開発された（例えば特開昭58-129013号公報参照）。この技術は、反応成形法によって、前記豊富な石油化学原料から一段で大型の成型品が容易に得られること、及びその成型品

は剛性と耐衝撃性のバランスのよい優れた物性を有している点で工業的に価値がある。

ところで、上記反応成形法において用いられるメタセシス触媒系は、一般にタングステン、レニウム、タンタル、モリブデンなどの遷移金属塩触媒とそれを活性化するためのアルミニウム、スズなどの有機金属化合物の組合せによって触媒系として活性が発現される。上記方法はこの点を利用して、前記触媒成分と活性剤成分の両成分を、別々に分けられたDCP中に混合した状態では重合は開始されないが、両者を急激に混合することによって、メタセシス重合が開始され、反応成形が進行し成型物が一挙に得られるように工夫されている。

かかるメタセシス触媒系は、上記の両成分とも、非常に反応性に富んでおり、上述した如き反応射出成型法を採用するとしても、両成分混合後の反応速度が早過ぎるため、充分型中に流し込まないうちにゲル化が開始され良好な成型物が得られない場合があることが判った。

更に用途によっては、反応射出成型よりも、一旦両液に混合したプレミックスの状態、ある程度時間を保持した後、型に流入、加熱硬化させる方が、装置が簡単にあり有利な場合が多いことも判ってきた。

かかるメタセシス重合触媒の活性度の調節は、ルイスベース系の化合物を添加することによっておこなうことは知られている。しかしながら、十分に活性化度を調節するために、かかるルイスベースを添加すると、それが重合体中に残存し、重合体の性質を損ったり、揮発成分を発生するなどの不都合が生じることがあった。そこで本発明者は、かかる不都合を克服する方法について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

即ち、本発明者は、かかるルイスベースを有するメタセシス重合性を有する単量体中に含有させ一緒に重合させると、低分子量のルイスベースが重合体中に残留することがなくなり上記の不都合はなくなる。しかも、かかる共重合したルイスベ

ース基が、重合体に有用な性質を与えることが出来れば一挙両得になるはずである。

そこで、かかるルイスベース基含有単量体について、研究を進めた結果ルイスベース基としてビリジル基がこの目的に適していること、即ち、ビリジル基を含有するノルボルネン誘導体が少量でも重合の遅延効果が大きく上記目的に極めて適していることを見出し得て、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は下記(1)～(3)の発明を包含している。

(1) ジシクロペンタジエンを少なくとも30モル%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90～99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体10～0.1モル%より実質的になる単量体混合物を、メタセシス重合触媒系の存在下に重合せしめることによって得られた架橋重合体成型物。

(2) ジシクロペンタジエンを含有するメタセシス重合性環状オレフィン化合物を、メタセシス

重合触媒系の存在下に重合せしめて架橋重合体成型物を得る方法において、原料単量体としてジシクロペンタジエンを少なくとも30%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90~99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体10~0.1モル%より実質的になる単量体混合物を使用することを特徴とする架橋重合体成型物の製造方法。

(3) a)メタセシス重合触媒系の触媒を含む環状オレフィン化合物の反応性溶液(溶液A)

b)メタセシス重合触媒系の活性化剤を含む環状オレフィン化合物の反応性溶液(溶液B)より少なくともなる反応性溶液の組合せにおいて、前記溶液A及び溶液B中の環状オレフィン化合物は両液を合せた組成が、ジシクロペンタジエンを少なくとも30モル%含有するメタセシス重合性シクロアルケン類90~99.9モル%とビリジル基を有するノルボルネン誘導体10~0.1モル%より実質的になる単量体混合物であることを特徴とする反応性溶液の組合せ。

5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、トリシクロ[5.2.1.0]デカ-5-エン等をあげることが出来る。ヘテロ原子を含有するシクロアルケン類についてもノルボルネン基を含有のものが好ましく、5-メトキシカルボニル-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-メチルノルボルネン、5-シアノノルボルネン等をあげることが出来る。

本発明で用いられるビリジル基を有するノルボルネン誘導体としては、ビリジル基とノルボルネン基を同時に有し、それ以外はメタセシス重合触媒系に対し、不活性な結合を有するもので、かつ上記メタセシス重合性シクロアルケン類と0.1モル%以上で混和性のあるものなら如何なるものでも使用出来る。

この具体例としては下記のものを示すことが出来る。

5-(4-ビリジル)ノルボルネン



特開昭63-99206(3)

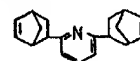
本発明で用いられるDCPは高度に精製されたものが好ましい。本発明で用いられるDCPは、一般にDCP純度95%以上さらに好ましくは97%以上であってしかも不純物は、メタセシス触媒系の活性を阻害しないものであることは当然であるが、メタセシス重合性を有するものであることが好ましい。メタセシス重合を阻害するアルコール類、カルボン酸類、カルボニル化合物類などの極性化合物の含有量は出来るだけ少ないことが好ましい。

DCPとともに小割合成分として用いられるメタセシス重合性シクロアルケン類としては、一般にメタセシス重合性シクロアルケン基を1~2個含有するものが用いられる。特にノルボルネン型の結合を有するものが好ましい。特に炭化水素系のものが好ましく、具体例としては、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-イソブチルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a

5-(2-ビリジル)ノルボルネン



2,6-ビス(5-ノルボルネニル)ビリジン



かかるノルボルネン誘導体は、シクロペンタジエンと4-ビニルビリジン、2-ビニルビリジン又は2,6-ジビニルビリジン等とのDiels-Alder反応によって得ることが出来る。当然のことながらかかるビリジル基含有ノルボルネン誘導体は使用にあたっては充分なる精製が必要である。

本発明におけるメタセシス重合性シクロアルケン類中のDCPの使用割合については、少なくとも30モル%必要であるが、好ましくは50モル%以上である。

一方かかるシクロアルケン類とビリジル基含有ノルボルネン誘導体との使用割合については、成型方法によって好ましい範囲が異なる。前述した如く、反応射出成型として架橋成型体を得ようとする場合には、溶液A、溶液Bの混合後、重合開

始までの時間は、型中に液が流れ込むに十分な時間があればよい訳であるから、ビリジル基含有ノルボルネン誘導体にする調節作用は小さくてよく、従って、その場合0.1～0.5モル%の範囲が好ましい。一方、プレミックス状態を經る成型法では、プレミックス状態での安定性がある程度以上必要であり、従ってその場合0.5モル%～5モル%の範囲が特に好ましい。いずれにしても極く少量の使用で極めて大きな重合遅延効果を發揮出来る。

なお、これらのモノマー混合物の組成は、溶液Aと溶液Bとにおいて、必ずしも同じである必要はなく、目的によって適宜調整して用いることが出来、両方あわせたものが上記の如き範囲にあればよい。

前述した成形方式におけるメタセシス重合触媒系における触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル等のハライドなどの塩類が用いられるが、特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好

ましくより具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。かかるタングステン化合物は、直接ジシクロペンタジエンに添加すると、直ちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってかかるタングステン化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等に予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1～5モルのルイス塩基又はキレート剤を添加することが好ましい。かかる塩化剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。本発明で用いられるビリジル基含有ノルボルネン誘導体は、前述の如くそのものがルイス塩基であり、上記の如き化合物を特に加えなくてもその作用を有している場合が多い。

かくして、主触媒成分を含む単量体溶液（溶液A）は実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期率表第Ⅰ～第Ⅷ族の金属のアルキル化合物を中心とする有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩かジエチルアルミニウム、ジ塩かエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、テトラブチル錫などをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、単量体混合物に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bに相当する）が形成される。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、架橋重合体成型物を得ることができるが、反応速度についてはビリジル基含有ノルボルネン誘導体が調節作用を有しているため安定した条件で硬化することが出来る。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上

記単量体混合物に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1～約15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記単量体混合物に対するアルミニウム化合物の比率は、モル基準で約100対1～約2000対1、好ましくは約200対1～約500対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることが出来る。

本発明による架橋重合体成型物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤は、本発明の架橋重合体が成形されて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加して

おく方法をあげることが出来るが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさげえないが共存しても、重合は実質的に阻害しないもの場合は、単量体と混合して、第三液を調製し、重合直前に、混合使用することも出来る。また、固体の充填剤の場合であって、両成分が混合されて、重合反応を開始する直前あるいは重合をしながら、その空隙を十分にうずめ得る形状のものについては、成型用モールド中に、充填しておくことも可能である。

添加剤としての補強材又は充填剤は曲げモジュラスを向上するのに効果がある。かかるものとしてはガラス繊維、炭素、カーボンブラック、ウオラストナイト等をあげることが出来る。これらを、いわゆるシランカップラーなどによって表面処理したものも好適に使用できる。

また、本発明の架橋重合体成型物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、このためフェ

ノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液中に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナメート)]メタンなどがあげられる。

また、本発明による重合体成型物は、他の重合体を単量体溶液状態の時に添加しておくことが出来る。かかる重合体添加剤としてはエラストマーの添加が成型物の耐衝撃性を強めること、及び溶液の粘度を調節する上で効果がある。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレントリアブロックゴム、スチレン-イソブレン-スチレントリアブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなど広範なエラストマーをあげることが出来る。

本発明の重合体成型物は、前記した如く、重合

と成型とを同時に行うことによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒系と単量体混合物を前もって混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジインジェクション方式、触媒系を二つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式をとることが出来る。

いずれの場合も鋳型(モールド)への注入圧力は比較的低下であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。

また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間で重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

成型物は、表面に酸化層が出来ること、且つビリジル基の極性によってエポキシやポリウレタン等の一般に使用される塗料への付着性は、良好である。

かくして得られた成型物は、自動車等を含めた

各種運動機器の部材、電気、電子機器のハウジングなど、大型の成型物を中心に広範な用途に使用出来る。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。なお実施例は説明のためであって、それに限定されるものではない。

実施例1～5、比較例

市販のDCPを減圧下、窒素気流中で蒸留精製し、凝固点33.4℃を示す精製ジシクロペンタジエンを得た。ガスクロマトグラフによる純度測定では99%以上の純度を示した。

一方市販ジシクロペンタジエンを熱分解させシクロペンタジエンを得、これに4-ビニルピリジンと反応せしめる方法によって5-(4-ビリジル)ノルボルネンを合成した。蒸留精製してガスクロマトグラフによる純度測定では同様に99%以上の純度を示した。

[触媒成分溶液の調製]

六塩化タングステン20gを乾燥トルエン70mlに

窒素気流中下で添加し、次いでノニルフェノール 21g 及びトルエン16mlよりなる溶液を添加して 0.5 Mのタングステン含有触媒溶液を調製し、この溶液に対し、窒素ガスを一晩バージして、六塩化タングステンとノニルフェノールとの反応によって精製された塩化水素ガスを除去して、重合用触媒とした。

かかる溶液10ml、アセチルアセトン1.0 ml単量体混合物500 mlを混合し、タングステン含量 0.001 M溶液Aを調製した。

〔活性化剤成分溶液の調製〕

ジエチルアルミニウムクロライド0.18g、混合大蠟体500 mlを混合してアルミニウム分として、0.003 Mの溶液Bを調製した。

かかる溶液中の単量体混合物中のDCPとビリジル基含有ノルボルネンの使用モル比は以下の通りであった。

実施例No.	1	2	3	比較例
DCP (モル%)	99.9	98	95	100
ビリジル基含有ノルボルネン (モル%)	0.1	2	5	0

かかる上記の溶液を触媒成分溶液(溶液A)10ml、活性化剤成分溶液(溶液B)10mlを所定の温度とした後充分窒素でおきかえたシリンジ内に取り出した。かかるシリンジから液を一定速度で両方を同時に攪拌機つきガラスフラスコ内に急速攪拌下に押し出し、急速混合した後攪拌機をあげ熱電対を挿入し、液のシリンジからの注入が終わった時点から100℃に到達した時間を測定した。

さらに、固化した架橋樹脂を取り出し切片を切り出し窒素気流中280℃まで急速に昇温し処理した後、TMA法—針浸入モードで軟化点を測定した。また膨潤率を別のサンプルで測定した。結果を表1にまとめた。

5-(4-ビリジル)ノルボルネンの共重合に

よって混合時から重合が充分起って温度が100℃に達するまでの時間が伸び重合開始が調節出来るのが判る。

実施例1の組成の液については、液をA、B各々シリンジ内に取り出し、それを機械的に一定速度で押し出しノズル内に導き、そこで衝突混合して型内に流し込める超小型RIM機にかけて成型した所、褐色の丈夫な板状物が成型出来た。

次いで実施例2、3の組成の液を5mlづつとって、窒素気流下で攪拌し、ブレミックスを作成しこれを90℃に保持した型内に流し込んだ所、同様に丈夫な褐色の板を得た。

表 1

実施例番号	1	2	3	比較例
重合時温度(℃)	45	80	90	30
重合時間(秒) (100℃まで)	56	42	39	25
軟化点	120	134	159	113
膨潤率*	1.54	2.81	5.22	1.52

* トルエンに浸漬後、測定した。